Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001903

International filing date: 09 February 2005 (09.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-038370

Filing date: 16 February 2004 (16.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



15.02.2005

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 2月16日

出 願 番 号 Application Number:

人

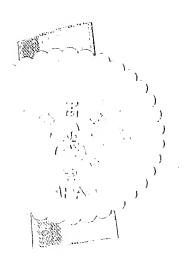
特願2004-038370

[ST. 10/C]:

[JP2004-038370]

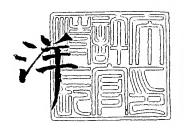
出 願
Applicant(s):

三井化学株式会社



2005年 3月24日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 1) 11)



【書類名】	特許願	
【整理番号】	P0003000	
【提出日】	平成16年 2月16日	
- 【あて先】	特許庁長官殿	
【発明者】		
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦580-32	三井化学株式会社内
【氏名】	篠田 法正	
【発明者】		
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦580-32	三井化学株式会社内
【氏名】	加嶋 毅	
【発明者】		
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦580-32	三井化学株式会社内
【氏名】	塩冶 昌弘	
【発明者】		
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦580-32	三井化学株式会社内
【氏名】	古城 真一	
【発明者】		
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦580-32	三井化学株式会社内
【氏名】	金子 英之	
【発明者】		
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦580-32	三井化学株式会社内
【氏名】	松尾 真吾	
【発明者】		
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦580-32	三井化学株式会社内
【氏名】	川原 信夫	
【発明者】		
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦580-32	三井化学株式会社内
【氏名】	松木 智昭	
【発明者】		
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦580-32	三井化学株式会社内
【氏名】 .	松田 裕一	
【発明者】		
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦580-32	三井化学株式会社内
【氏名】	小野木 隆行	
【発明者】		
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦580-32	三井化学株式会社内
【氏名】	影山 文雄	
【特許出願人】		
【識別番号】	000005887	
【氏名又は名称】	三井化学株式会社	
【代表者】	中西 宏幸	
【手数料の表示】		
【予納台帳番号】	005278	
【納付金額】	21,000円	
【提出物件の目録】		
【物件名】	特許請求の範囲 1	
【物件名】	明細書 1	
【物件名】	要約書 1	
_		



【請求項1】

【請求項2】

ポリオレフィン樹脂にヒドロキシル基を有するビニルモノマーがグラフト反応した変性ポリオレフィン樹脂の存在下で、ラクチドまたは乳酸を含むモノマーを重合させることを特徴とする請求項1記載の共重合体(A)の製造方法。

【請求項3】

ポリオレフィン樹脂(B)及びポリ乳酸系樹脂(C)を含んでなる組成物の相溶化剤として請求項1記載の共重合体(A)を用いる方法。

【請求項4】

ポリオレフィン樹脂 (B) $1\sim99$ 重量部とポリ乳酸系樹脂 (C) $1\sim99$ 重量部 (ただし、(B) と (C) の合計を100重量部とする)、および請求項1記載の共重合体 (A) $0.1\sim20$ 重量部を含んでなるポリオレフィン樹脂/ポリ乳酸系樹脂組成物 (D)。

【請求項5】

ポリ乳酸系樹脂(C)100重量部に対して請求項1記載の共重合体(A)1~100重量部を含んでなるポリ乳酸系樹脂組成物(E)。

【請求項6】

ポリオレフィン樹脂 (B) $0\sim60$ 重量部とポリ乳酸系樹脂 (C) $40\sim100$ 重量部 (ただし、(B) と(C) の合計を100重量部とする)、および請求項1記載の共重合体 (A) $0.1\sim20$ 重量部を含んでなる樹脂組成物から得られる軟化温度が60 C以上である成形物 (E)。



【発明の名称】ポリ乳酸系共重合体、相溶化剤、組成物、およびその成形体 【技術分野】

[0001]

本発明は、プロピレン系ポリオレフィン及び乳酸を主たる構成成分とする共重合体、該 共重合体の製造方法、該共重合体をポリオレフィン樹脂とポリ乳酸系樹脂を含んでなる樹 脂組成物の相溶化剤として用いる方法、該共重合体を含むポリオレフィン樹脂/ポリ乳酸 系樹脂組成物、および該樹脂組成物から得られる耐熱性の優れた成形体に関するものであ る。

【背景技術】

[0002]

地球環境問題への意識が高まる中、化石原料、石油資源の枯渇、二酸化炭素の増大が問題視されている。優れた成形性を有するポリ乳酸は、とうもろこし等の穀物資源から発酵により得られる乳酸を原料とする、植物由来の樹脂として注目されている。しかしながら、ポリ乳酸は、固くて脆いという欠点に加え、結晶化速度が遅く、耐熱性が低いため、用途展開に限界があった。特に、例えば、ポリ乳酸非晶成形体の場合、軟化温度が60℃未満であるため、日常の使用環境下において、白化、変形等を生じやすいという問題点が指摘されている。

[0003]

樹脂の物性改良方法として従来から知られているものに、ポリマーブレンドあるいはポリマーアロイと言われる技術がある。種々の樹脂を強制的に混合、混練し、耐衝撃性や柔軟性、剛性、耐熱性の向上が図られている。ポリ乳酸に異種の樹脂を混合して物性を改良する試みもいくつか公知である。例えば、特開平10-251498 号公報には、ポリ乳酸にシンジオタクティックポリプロピレンを1-15 重量%混合して得られる、耐衝撃性の向上したポリ乳酸系樹脂組成物が開示されている。また、特開平9-316310 号公報には、ポリ乳酸に変性オレフィン化合物を混合し、ポリ乳酸の耐衝撃性を向上させる方法が開示されている。また、特開2002-37987 号公報には、ポリ乳酸と熱可塑性エラストマー(エチレンープロピレンージエンゴム)とが混合された、溶融特性、機械特性、耐衝撃性が改善された、ポリ乳酸系組成物が開示されている。

[0004]

ポリ乳酸に異種樹脂を混合して耐熱性を向上させる方法はほとんど知られていない。特にポリ乳酸に例えば結晶化速度の速いポリプロピレンをブレンドして耐熱性を向上させる試みは知られていない。上記特開平10-251498 号公報では、ブレンドするポリプロピレンは、低結晶性のシンジオタクティックポリプロピレン(結晶化度40%以下)を少量使用することが記載されている。通常の高結晶性ポリプロピレン(結晶化度 $60\sim70\%$)を使用すると混合分散状態が不良となり好ましくないとしている。また、シンジオタクティックポリプロピレンの使用量は15 重量%以下に限定されており、15 重量%を超えると均一な組成物が得られないことが記載されている。ポリ乳酸に低結晶性のシンジオタクティックポリプロピレンを15 重量%以下の少量混合しただけでは、十分な耐熱性を実現することは不可能である。ポリオレフィン樹脂とポリ乳酸系樹脂の相溶性は極端に低く、単に両者をブレンド、混練しただけでは、相分離、非相溶となり、期待する物性(特に耐熱性)を得ることは困難である。

【特許文献1】特開平10-251498号公報

【特許文献2】特開平9-316310号公報

【特許文献3】特開2002-37987号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0005]

本発明が解決しようとする課題は、ポリオレフィン樹脂とポリ乳酸系樹脂との相溶性の 向上に有用な共重合体の提供、相溶性・分散混合性の向上したポリオレフィン樹脂及びポ



リ乳酸系樹脂を含んでなる組成物、耐熱性の向上したポリ乳酸系樹脂成形体の提供することである。

【課題を解決するための手段】

[0006]

本発明は、プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b)が共有結合を介してブロック状および/またはグラフト状に結合している構造を有する樹脂であり、プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)の数平均分子量が1000以上10万以下であり、乳酸を構成成分として含むセグメント(b)の数平均分子量が1000以上10万以下であり、プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b)の重量組成が $10/90\sim90/10$ である共重合体(A)を提供する。

[0007]

前記共重合体(A)を、ポリプロピレン系オレフィン樹脂にヒドロキシル基を有するビニルモノマーがグラフト反応した変性ポリオレフィン樹脂の存在下で、ラクチドまたは乳酸を含むモノマーを重合させて製造する方法も提供する。

[0008]

本発明は、前記共重合体(A)をポリオレフィン樹脂(B)及びポリ乳酸系樹脂(C)を含んでなる組成物の相溶化剤として用いる方法も提供する。

[0009]

本発明は、ポリオレフィン樹脂(B) $1\sim9$ 9重量部とポリ乳酸系樹脂(C) $1\sim9$ 9重量部(ただし、(B)と(C)の合計を100重量部とする)及び前記共重合体(A)0. $1\sim2$ 0重量部を含んでなる樹脂組成物(D)も提供する。

[0010]

本発明はまた、ポリ乳酸系樹脂(C) 100重量部に対して前記共重合体(A) $1\sim1$ 00重量部を含んでなる樹脂組成物(E) も提供する。

[0011]

本発明はさらに、ポリオレフィン樹脂 (B) $0\sim6$ 0 重量部とポリ乳酸系樹脂 (C) 4 $0\sim1$ 0 0 重量部 (ただし、(B) と (C) の合計を 1 0 0 重量部とする)、および前記 共重合体 (A) 0. $1\sim2$ 0 重量部を含んでなる樹脂組成物からえられる軟化温度が 6 0 \mathbb{C} 以上である成形物 (E) を提供する。

【発明の効果】

[0012]

本発明により、プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b)が結合した特定の構造をもつ共重合体(A)を、ポリ乳酸系樹脂とポリオレフィン樹脂との相溶性を高める相溶化剤として有効に機能し、ポリオレフィン樹脂とポリ乳酸系樹脂との相溶性・分散混合性の向上したポリオレフィン樹脂/ポリ乳酸系樹脂組成物、耐熱性の向上したポリ乳酸系樹脂成形体の提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

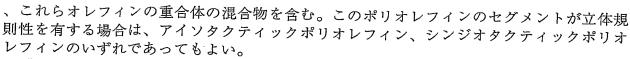
[0013]

本発明で使用する「ポリ乳酸系樹脂」なる言葉は、L-乳酸単位及び/またはD-乳酸単位を少なくとも50モル%以上、好ましくは75%以上含有する重合体を主成分とする重合体組成物を意味するものであり、乳酸の重縮合や乳酸の環状二量体であるラクチドの開環重合によって合成される。乳酸と共重合可能な他のモノマーが共重合されたものでもよい。さらに好ましくは乳酸単位が100%のポリ乳酸である。また、ポリ乳酸系樹脂には、乳酸単位が50モル%以上含有された重合体以外に、該重合体の性質を著しく損なわない範囲で他の樹脂、添加物等が混合された組成物であってもよい。

[0014]

本発明で使用する「ポリオレフィン」なる言葉は、炭素原子数が2~20のオレフィンから導かれる繰返し単位からなる重合体を意味するものであり、具体的には炭素原子数が2~20のオレフィンから選ばれるオレフィンの単独重合体または共重合体である。また





[0015]

炭素原子数が $2\sim 2$ 0 のオレフィンとしては、例えば直鎖状または分岐状の α -オレフ ィン、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物、共役ジエン、非共役ジエンなどが挙げられ る。直鎖状または分岐状の α -オレフィンとして具体的には、例えばエチレン、プロピレ ン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキ セン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オク テン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エ イコセンなどの炭素原子数2~20、好ましくは2~10のものが挙げられる。

[0016]

環状オレフィンとしては、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル -2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、ビニルシクロヘキサンなどの炭素原子数が3 ~20、好ましくは5~15のものが挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、例えば スチレン、および α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチル スチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルス チレンなどのモノまたはポリアルキルスチレンが挙げられる。

[0017]

共役ジエンとしては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1,3-ペンタ ジエン、2,3-ジメチルブタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエンなどの炭素原子数が4~20、好ましくは4~10の ものが挙げられる。非共役ジエンとしては、例えば1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン 、1,5-ヘキサジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オ クタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリ エン (DMDT)、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン 、メチレンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メ チレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソ プロペンル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3 -イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエンなどの炭素原 子数5~20、好ましくは5~10のものが挙げられる。

[0018]

また、本発明で使用する「プロピレン系ポリオレフィン」なる言葉は、重合体構成単位 としてプロピレン単位が少なくとも1モル%以上含有されるポリオレフィンを意味する。

[0019]

以下、本発明に係るプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)(以下、セグメント (a)と略す。)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b)(以下、セグメント(b)と略す。)が共有結合を介してブロック状および/またはグラフト状に結合している構 造を有する共重合体(A)(以下、共重合体(A)と略す)について説明する。

[0020]

セグメント(a)としては、プロピレンを構成単位として少なくとも1%以上、好まし くは10%以上、さらに好ましくは50%以上含むものであり、他の構成成分としては α ーオレフィンとしては、エチレンまたは炭素数 $4\sim 2$ 0 0 α ーオレフィン、具体的には 1ーブテン、1ーペンテン、1ーヘキセン、1ーオクテン、1ーデセン、1ードデセン、1ーテトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、3-メチルー 1ーブテン、3ーメチルー1ーペンテン、3ーエチルー1ーペンテン、4ーメチルー1ー ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメ チルー1ーペンテン、4ーエチルー1ーヘキセン、3ーエチルー1ーヘキセンなどがあげ



られる。これらは1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合せて使用することもできる。耐熱性の向上したポリ乳酸系樹脂組成物に有用な共重合体(A)のセグメントとしては、ポリオレフィンセグメント(a)がプロピレン系ポリオレフィンであることが特に好ましい。

[0021]

セグメント (a) の数平均分子量は1000以上10万以下、好ましくは2000以上8万以下、さらに好ましくは3000以上、5万以下である。

[0022]

セグメント(b)の数平均分子量は1000以上10万以下であり、好ましくは2000以上8万以下、さらに好ましくは3000以上、5万以下である。

[0023]

セグメント (a) とセグメント (B) の重量組成は、 $10/90\sim90/10$ であり、好ましくは $20/80\sim20/80$ であり、さらに好ましくは $30/70\sim70/30$ である。

[0024]

共重合体(A)とはセグメント(a)とセグメント(b)が共有結合、好ましくはエステル結合を介してブロック状および/またはグラフト状に結合している構造を有する共重合体を意味する。

[0025]

本発明で用いる「グラフト反応」または単にグラフトなる言葉は、重合体 (ポリマー) 鎖構造中の一部と、ラジカル反応性有機化合物とがラジカル反応により結合を形成する反 応のことを意味し、ラジカル反応性有機化合物が反応するポリマー鎖中の部位は、ポリマ ー主鎖、側鎖、末端のいずれでもよく、また、複数部位の反応でもよい。

[0026]

共重合体(A)の製造方法は特に限定されない。公知公用の方法を用いることができる。例えば、プロピレン系ポリオレフィンセグメントと乳酸を構成成分として含むセグメントとがブロック状に結合した共重合体は、例えば特開2001-270924号公報に開示されている方法によって製造することができる。すなわち少なくとも片末端に、13族元素が結合した末端または不飽和結合末端を持つポリオレフィンを製造し、次いで該末端を水酸基やアルミニウムオキサイド等に変換し、さらに該ポリオレフィンの存在下にラクチドまたは乳酸を重合させる方法である。

[0027]

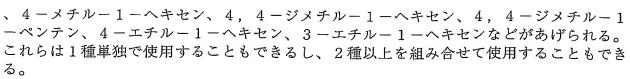
本発明に係る共重合体(A)の好ましい製造方法の一つは、ポリオレフィン樹脂にヒドロキシル基を有するビニルモノマーがグラフト反応した変性ポリオレフィン樹脂の存在下で、ラクチドまたは乳酸を含むモノマーを重合させる方法である。

[0028]

本発明に用いられるセグメント(a)として用いる変性ポリオレフィン樹脂はポリオレフィン樹脂(a 1)にヒドロキシル基を有するビニルモノマー(a 2)がグラフト重合したグラフト変性ポリオレフィン樹脂である。ヒドロキシル基を有するビニルモノマー(a 2)のグラフト量はポリオレフィン樹脂(a 1)およびビニルモノマー(a 2)の合計に対して $0.1 \sim 10$ 重量%、好ましくは $0.5 \sim 10$ 重量%、さらに好ましくは $1 \sim 10$ 重量%である。

[0029]

上記ポリオレフィン樹脂(a1)としては、好ましくはプロピレン系ポリオレフィンであり、プロピレンの単独重合体、またはプロピレンと他の α ーオレフィンとのランダムまたはブロック共重合体を用いることができる。プロピレンと共重合される他の α ーオレフィンとしては、エチレンまたは炭素数 $4\sim2$ 000 α ーオレフィン、具体的には1 ーブテン、1 ーペンテン、1 ーヘキセン、1 ーオクテン、1 ーデセン、1 ードデセン、1 ーテトラデセン、1 ーヘキサデセン、1 ーオクタデセン、1 ーエイコセン、3 ーメチルー1 ーグテン、3 ーメチルー1 ーペンテン、3 ーメチルー1 ーペンテン



[0030]

前記ポリオレフィン樹脂(al)のDSCで測定した融点(Tm)は70~1180 \mathbb{C} 、好ましくは100~170 \mathbb{C} が好ましい

[0031]

前記ポリオレフィン樹脂(a1)にグラフトさせるヒドロキシル基を有するビニルモノマー(a2)としては、例えば2ーヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、2ーヒドロキシエチルアクリレート、2ーヒドロキシプロピルメタクリレート、2ーヒドロキシプロピルアクリレート等をあげることができる。これらの中では2ーヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)が最も好ましい。ヒドロキシル基を有するビニルモノマーは1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合せて使用することもできる。

[0032]

本発明に用いられるセグメント(a)を製造するには公知の方法が採用できるが、前記ポリオレフィン樹脂(a1)、ヒドロキシル基を有するビニルモノマー(a2)およびラジカル重合開始剤(c)を混合後、例えば押出機で溶融混練することができる。

[0033]

前記ポリオレフィン樹脂(a 1)とヒドロキシル基を有するビニルモノマー(a 2)との配合割合は前記グラフト量のポリプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)が得られれば特に限定されないが、通常ポリオレフィン樹脂(a 1) 1 0 0 重量部に対して、ヒドロキシル基を有するビニルモノマー(a 2)が 0. 1 ~ 2 0 重量部、好ましくは 0. 5 ~ 1 5 重量部、さらに好ましくは 1 ~ 1 5 重量部の割合であるのが望ましい。

[0034]

前記ポリオレフィン樹脂(a1)にヒドロキシル基を有するビニルモノマー(a2)を グラフト重合する際に用いられるラジカル重合開始剤 (c) としては、具体的には3,5 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド(1)、オクタノイルペルオキシド(2)、 デカノイルペルオキシド(3)、ラウロイルペルオキシド(4)、こはく酸ペルオキシド (5)、アセチルペルオキシド(6)、t-ブチルペルオキシ(2-エチルヘキサノエー ト) (7)、m-トルオイルペルオキシド(8)、ベンゾイルペルオキシド(9)、t-ブチルペルオキシイソブチレート(10)、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン(11)、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シ クロヘキサン(12)、tーブチルペルオキシマレイン酸(13)、tーブチルペルオキ シラウレート(14)、 t ーブチルペルオキシー3, 5, 5 ートリメチルシクロヘキサノ エート(15)、シクロヘキサノンペルオキシド(16)、 t ーブチルペルオキシイソプ ロピルカルボネート(17)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ) ヘキサン(18)、t-ブチルペルオキシアセテート(19)、2,2-ビス(t-ブチ ルペルオキシ) ブタン (20)、t-ブチルペルオキシベンゾエート(21)、n-ブチ ルー4, 4 - ビス(t - ブチルペルオキシ)バレレート(22)、ジーt - ブチルペルオ キシイソフタレート(23)、メチルエチルケトンペルオキシド(24)、 α , α ' -ビ ス (tーブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン (2 5)、ジクミルペルオキシド (2 6)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン(27)、t-ブチルクミルペルオキシド(28)、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド(29)、ジーt-ブチルペルオキシド(30)、p-メンタンヒドロペルオキシド(31)、 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ) ヘキシン-3(32)、1, 1,3,3ーテトラメチルブチルヒドロペルオキシド(33)、2,5ージメチルヘキサン ー2,5-ジヒドロペルオキシド(34)、クメンヒドロペルオキシド(35)、t-ブ チルヒドロペルオキシド(36)などがあげられる。これらの中では特に(12)~(3 6)の化合物が好ましい。

[0035]

前記ラジカル重合開始剤(c)の配合量は、前記ヒドロキシル基を有するビニルモノマー(a2)100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは1~10重量部、さらに好ましくは1~5重量部であるのが望ましい。ラジカル重合開始剤(c)の配合量が0.01重量部未満である場合には、ヒドロキシル基を有するビニルモノマー(a2)のグラフト重合およびポリオレフィン樹脂(a1)に対するラジカル開始点の生成が不充分となるため、充分な加工性の改良効果を呈するポリプロピレン系ポリオレフィンセグメント(b)を得ることが困難となるようになり、また10重量部を超える場合には、ラジカル重合開始剤(c)が過剰であることから、変性ポリオレフィン樹脂の分子量が低下して実用に供しにくくなる。

[0036]

本発明にかかる共重合体(A)の製造方法においては、ポリプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)の存在下にラクチドまたは乳酸を主成分とするモノマーを重合させる。ポリプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)に含有される水酸基からラクチド、乳酸またはその他のモノマーが重合するため、乳酸を構成成分として含むセグメント(b)とプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)が共有結合を介してブロック状およびまたはグラフト状に結合している構造をもつ共重合体(A)が生成する。

[0037]

上記ラクチド及び乳酸以外のその他のモノマーとしては、カプロラクトン、プロピオラクトン、ブチロラクトン等の環状エステル(ラクトン)類、ヒドロキシブタン酸、ヒドロキシプロパン酸等のヒドロキシアルカン酸類を用いることができる。

[0038]

ラクチド、乳酸またはその他のモノマーの重合を行う際、好ましくは溶媒を使用する。例えばヘキサン、ヘプタン、デカンなどの脂肪族炭化水素;シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素;ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素;ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)、ジグリムなどのエーテル系溶媒などが用いられる。これらの溶媒は、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。ラクチドや乳酸の溶解性、反応温度、反応速度、反応終了後の溶媒除去の容易性等の点から、芳香族炭化水素とエーテル系溶媒が好ましく用いられる。特に好ましくはキシレン、トルエンである。溶媒の使用量は、変性ポリオレフィン樹脂とラクチドまたは乳酸の合計量に対して、0.1~20倍の範囲で選択される。特に好ましくは0.5~3倍である。

[0039]

本発明にかかる共重合体(A)の製造方法において、上記変性ポリオレフィン樹脂(A)の存在下にラクチドまたは乳酸を重合させる場合、用いる触媒には公知のものが使用できる。好ましくはスズ系触媒または、アルミニウム系触媒である。ラクチドを重合させる場合、好ましくは、オクタン酸スズを使用し、その量はラクチドに対して $0.01\sim5$ 重量%である。

[0040]

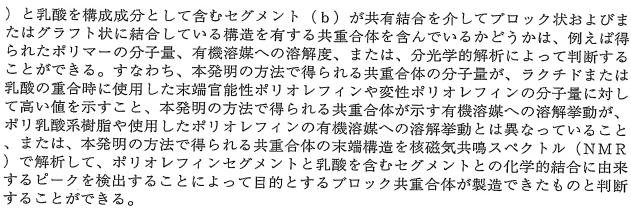
重合温度は、60 \mathbb{C} から230 \mathbb{C} の範囲から適宜選択される。好ましくは、100 \mathbb{C} ~200 \mathbb{C} である。たとえば、溶媒にキシレンを用い、触媒としてオクタン酸スズを用いて変性ポリオレフィン樹脂にラクチドを反応させる場合、反応温度は110~150 \mathbb{C} 程度が好ましい。

[0041]

以上のようにして、ポリプロピレン系ポリオレフィンセグメント (a) と乳酸を構成成分として含むセグメント (b) が共有結合を介してブロック状およびまたはグラフト状に結合している構造を有する共重合体 (A) を製造でき、この共重合体 (A) はポリオレフィン樹脂/ポリ乳酸系樹脂組成物用相溶化剤として好適に使用できる。

[0042]

本発明にかかる共重合体 (A) が上記ポリプロピレン系ポリオレフィンセグメント (a 出証特2005-3026105



[0043]

また、本発明にかかる共重合体(A)の分子量は、公知の方法で測定することができる 。例えば、1,2-ジクロロベンゼンを溶媒に用いたゲルパーミエーションクロマトグラ フィー(GPC)により測定できる。また、共重合体(A)中のプロピレン系ポリオレフ ィンセグメント(a)と、乳酸を構成成分として含むセグメント(b)との共重合体組成 比は、公知の方法で知ることができる。例えば、共重合体を重水素化1, 2-ジクロロベ ンゼンに溶解し、120℃でプロトンNMRスペクトルを測定することにより知ることが できる。共重合体(A)の分子量と各セグメントの組成比とから、各セグメントの分子量 を知ることができる。例えば、共重合体の数平均分子量が4万であり、プロピレン系ポリ オレフィンセグメント(a)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b)との組成比が 1:1である場合、プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)の分子量は2万、乳酸 を構成成分として含むセグメント(b)の分子量は2万である。

[0044]

本発明にかかるポリオレフィン樹脂/ポリ乳酸系樹脂樹脂組成物(D)は、ポリオレフ ィン樹脂(B) $1\sim99$ 重量部とポリ乳酸系樹脂(C) $1\sim99$ 重量部(ただし、(B) と(C)の合計を100重量部とする)、ポリプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a) と乳酸を構成成分として含むセグメント(b) が共有結合を介してブロック状および またはグラフト状に結合している構造を有する共重合体(A)0.1~20重量部からな る樹脂組成物である。この樹脂組成物は2種類以上の共重合体(A)を含んでもよい。ま た、この樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂(B)、ポリ乳酸系樹脂(C)、共重合体(A) に加えて、ポリオレフィン樹脂及びポリ乳酸系樹脂以外の樹脂、架橋剤、架橋促進剤 、架橋助剤、軟化剤、粘着付与剤、老化防止剤、発泡剤、加工助剤、密着性付与剤、無機 充填剤、有機フィラー、結晶核剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤 、難燃剤、ブルーミング防止剤などの添加剤を含んでいてもよい。また、架橋、発泡など の2次変性をしてもよい。

[0045]

共重合体(A)が含有されることにより、ポリオレフィン樹脂(B)とポリ乳酸樹脂(C)との相溶性が向上し、両者がよく分散した樹脂組成物となる。相溶性、分散性の向上 は、たとえば樹脂組成物の断面を電子顕微鏡等で観察することにより確認できる。共重合 体(A)を添加することにより、ポリオレフィン樹脂(B)かポリ乳酸樹脂(C)のいず れかの相が 100μ m以下の大きさ(直径、厚み等)になることが確認できる。好適な場 合には20μm以下になる。

[0046]

特に耐熱性の向上したポリオレフィン樹脂/ポリ乳酸系樹脂組成物 (D) を得る場合に は、ポリオレフィン樹脂(B)として、ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレ ン、アイソタクティックブロックポリプロピレンなどから選ばれる結晶化速度の速いポリ オレフィン(Mw:5,000~1,000,000)を少なくとも1種用い、ポリ乳酸系 樹脂としてポリ乳酸(Mw:2,000~1,000,000)とを用いることが好ましい



[0047]

ポリオレフィン樹脂(B)としては、デカリン中135 \mathbb{C} で測定した極限粘度($[\eta]$)は0.01~15d1/g、好ましくは0.1~10d1/gである。ポリオレフィン樹脂(B)がポリエチレンの場合、DSCで測定した融点(Tm)は70~130 \mathbb{C} が好ましい。ポリオレフィン樹脂(B)がプロピレンの場合、DSCで測定した融点(Tm)は70~180 \mathbb{C} が好ましく、さらに好ましくは100~170 \mathbb{C} であり、より好ましくは140~160 \mathbb{C} である

[0048]

このような樹脂組成物の調製方法としては、公知の任意の方法が採用でき、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリ乳酸樹脂、相溶化剤、必要に応じて上記添加剤を押出機、ニーダーなどを用いて溶融混練する方法が挙げられる。

[0049]

[0050]

本発明に係る成形物(E)の成形方法は、特に限定されないが、例えばカレンダー成形、押出し成形、射出成形、ブロー成形、プレス成形、スタンピングモールド成形などの方法により製造することができる。成形温度は好ましくは180℃以上250℃以下である

[0051]

押出成形する際には、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、例えば単軸スクリュー押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、溶融した 樹脂組成物をTダイなどから押出すことによりシートまたはフィルム (未延伸) などに成 形することができる。

[0052]

延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム (未延伸) を、たとえば テンター法 (縦横延伸、横縦延伸)、同時二軸延伸法、一軸延伸法により延伸することに より得られる。

[0053]

フィラメントは、例えば溶融した組成物を、紡糸口金を通して押出すことにより製造することができる。また、メルトブローン法で調製してもよい。射出成形物は、従来公知の射出成形装置を用いて公知の条件を採用して、種々の形状に射出成形することにより製造することができる。ブロー成形物は、従来公知のブロー成形装置を用いて公知の条件を採用して、製造することができる。

[0054]

また、射出ブロー成形では、樹脂組成物を樹脂温度180℃~230℃でパリソン金型に射出してパリソンを成形し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、金型に着装することにより中空成形物を製造することができる。プレス成形物としてはモールドスタンピング成形物が挙げられる。

[0055]

本発明に係る共重合体(A)、ポリオレフィン樹脂(B)、ポリ乳酸系樹脂(C)を含んでなるポリオレフィン樹脂/ポリ乳酸系樹脂組成物(D)により、単なるポリオレフィンとポリ乳酸系樹脂のみが混合されただけの樹脂組成物より耐熱性の優れた成形物(E)が提供される。該成形物は軟化温度が 60 C以上、好ましくは 65 C以上、さらに好ましくは 70 C以上であり、従来のポリ乳酸では実用上不十分であった分野に適用することができる。本発明において該軟化温度の測定方法は、TMA5200(セイコーインスツルメント社製)を用い、直径 1 mmの圧子を用いて 50 g/c m² の荷重をかけ、窒素気流下、 2 C/分の昇温条件で実施し、針入温度を読み取って変形温度としたものをいう(1



ISK7196)。

[0056]

本発明に係るポリオレフィン樹脂/ポリ乳酸系樹脂組成物(D)よりえられる成形物(E)は、従来のポリ乳酸とポリオレフィン樹脂との組成物からなる成形体に比べて、樹脂の分散性が良好で、強度や透明性などの物性バランス、安定性に優れる。

【実施例】

[0057]

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0058]

[製造例1]

2-ビドロキシエチルメタクリレート(HEMA)がグラフト反応した変性ポリプロピレン樹脂(PP-HEMA)の合成

変性ポリプロピレン樹脂(A)の製造<変性PP1>メルトフローインデックス(MI; 230℃、2160g)が0.02g/10分、135℃デカリン中で測定される固有粘度 $[\eta]$ が10.5 d 1/g、累積細孔容積が0.25 c c /gであるプロピレン単独重合体パウダー100重量部に対して、2ーヒドロキシメチルメタクリレート(HEMA)3重量部、および t ーブチルペルオキシベンゾエート(PBZ;日本油脂(株)製)3重量部をヘンシェルミキサーでドライブレンドした後、二軸混練機(テクノベル、ZSK-30)を用いて210℃で溶融変性し、変性ポリプロピレン樹脂(以下、PP-HEMAという)ペレットを得た。この変性ポリプロピレン樹脂のGPC測定による数平均分子量(Mn)は、31000であった。MIは450g/10分、 $[\eta]$ は0.80 d l /g、未反応HEMAを精製除去した後NMRで測定したHEMAグラフト量は1.7重量%であった。

[0059]

「製造例 2]

末端に水酸基を有するポリプロピレン (PP-OH) の合成

三井化学社製ポリプロピレン($[\eta]=7.6$)を、プラストミルを用いて窒素雰囲気下、360 ℃で熱分解処理した。処理して得られた重合体の数平均分子量(Mn)は、1,2 ージクロロベンゼンを溶媒とするゲル・パーミエイション・クロマトグラフィー(GPC)による分子量測定から、27600 であった。IR 分析の結果から、1 重合体鎖当たり 0.74 個のビニリデン基が存在することが確認された。

[0060]

充分に窒素置換した攪拌機付の内容積 $1\ 0\ 0\ m\ 1$ のガラス製反応器内に、デカン $8\ 0$ $0\ m\ 1$ と、上記で得られた末端位に不飽和結合を有するオレフィン重合体($2\ 5.0\ g$)を加え $1\ 4\ 0$ $\mathbb C$ に昇温してオレフィン重合体を溶解した後、ジイソブチル水素化アルミニウム($9\ mm\ o\ 1$)を加えて、窒素雰囲気下 $1\ 4\ 0$ $\mathbb C$ で6 時間処理を行なった。溶液温度を $1\ 0\ 0$ $\mathbb C$ まで冷却し、エピクロロヒドリン($4.5\ m\ 1$)を器内に加え、 $1\ 0\ 0$ $\mathbb C$ で 1 時間接触させた。反応液を、 $1\ N$ 塩酸 $3\ 0\ m\ 1$ を含んだメタノール($1.5\ L$)/アセトン($1.5\ L$)混合液中に注ぎ込んだ。室温で $3\ 0$ 分攪拌した後、濾過により固体状成分を回収した。減圧下、 $8\ 0$ $\mathbb C$ にて $1\ 0$ 時間乾燥し、 $2\ 4.8\ g$ の白色ポリマーを得た。

[0061]

核磁気共鳴(NMR)分析の結果から、不飽和結合に由来するシグナルは検出されず、 またポリマー末端に水酸基が存在していることが確認された。ポリマー片末端の67%が 水酸基であった。.

[0062]

[実施例1]

HEMA-PP/PLA共重合体(A1)の合成

製造例1で得られたHEMA-PP10.0gと予めモレキュラーシーブ3Aを用いて脱水した混合キシレン40.0gを100mlセパラブルフラスコ中で窒素を流しながら

出証特2005-3026105

130 $\mathbb{C}/1$ a t mの条件下撹拌し、HEMA-PPを溶解した。冷却後10.0 gのラクタイドとオクタン酸スズ0.005 g(0.5 w t %キシレン溶液を1.0 g添加)を加えてから窒素雰囲気下、130 $\mathbb{C}/1$ a t mで4 H r 反応を行った。反応終了後、脱水混合キシレン50 gを加え、均一になるまで撹拌した後放冷し、ポリマーを晶析させた。400 gのメタノール中に晶析マスを加え、よく撹拌した後吸引濾過を行った。再び400 gのメタノール中に濾物を加えて撹拌した後吸引濾過を行った。その吸引濾過時に上からさらに400 gのメタノールを数回に分けて注ぎ濾物をリンス洗浄した。濾物を回収後、80 \mathbb{C} の送風乾燥機中で24時間乾燥させた。得られたポリマーの重量は18.8 gであった。

[0063]

「実施例2]

HEMA-PP/PLA共重合体(A2)の合成

製造例1で得られたHEMA-PP10.0gと予めモレキュラーシーブ3Aを用いて脱水した混合キシレン40.0gを100mlセパラブルフラスコ中で窒素を流しながら130 $\mathbb{C}/1$ atmの条件下撹拌し、HEMA-PPを溶解した。冷却後30.0gのラクタイドとオクタン酸スズ0.015g(0.5wt%キシレン溶液を3.0g添加)を加えてから窒素雰囲気下、130 $\mathbb{C}/1$ atmで4Hr反応を行った。反応終了後、脱水混合キシレン50gを加え、均一になるまで撹拌した後放冷し、ポリマーを晶析させた。400gのメタノール中に晶析マスを加え、よく撹拌した後吸引濾過を行った。再び40gのメタノール中に濾物を加えて撹拌した後吸引濾過を行った。その吸引濾過時に上からさらに400gのメタノールを数回に分けて注ぎ濾物をリンス洗浄した。濾物を回収後、80 \mathbb{C} の送風乾燥機中で24時間乾燥させた。得られたポリマーの重量は34.0gであった。

[0064]

[実施例3]

HEMA-PP/PLA共重合体(A3)の合成

製造例1で得られたHEMA-PP10.0gと予めモレキュラーシーブ3Aを用いて脱水した混合キシレン60.0gを200mlセパラブルフラスコ中で窒素を流しながら130 $\mathbb{C}/1$ atmの条件下撹拌し、HEMA-PPを溶解した。冷却後50.0gのラクタイドとオクタン酸スズ0.025g(0.5wt%キシレン溶液を5.0g添加)を加えてから窒素雰囲気下、130 $\mathbb{C}/1$ atmで4Hr反応を行った。反応終了後、脱水混合キシレン70gを加え、均一になるまで撹拌した後放冷し、ポリマーを晶析させた。500gのメタノール中に晶析マスを加え、よく撹拌した後吸引濾過を行った。再び50gのメタノール中に濾物を加えて撹拌した後吸引濾過を行った。その吸引濾過時に上からさらに500gのメタノールを数回に分けて注ぎ濾物をリンス洗浄した。濾物を回収後、80 \mathbb{C} の送風乾燥機中で24時間乾燥させた。得られたポリマーの重量は53.8gであった。

[0065]

「実施例4]

PP-OH/PLA共重合体(A4)の合成

製造例 2 で得られた PP-OH20.0gと予めモレキュラーシーブ 3 A を用いて脱水した混合キシレン 8 0.0 gを 2 0 0 m1 セパラブルフラスコ中で窒素を流しながら 1 3 0 $\mathbb{C}/1$ a t mの条件下撹拌し、 PP-OHを溶解した。冷却後 8.0 gのラクタイドとオクタン酸スズ 0.0 0 4 g (0.5 w t % キシレン溶液を 0.8 g添加)を加えてから窒素雰囲気下、 1 3 0 $\mathbb{C}/1$ a t mで 4 H r Dにを行った。Dに終了後、脱水混合キシレン 8 0 gを加え、均一になるまで撹拌した後放冷し、ポリマーを晶析させた。 6 0 0 gのメタノール中に晶析マスを加え、よく撹拌した後吸引濾過を行った。再び 6 0 0 gのメタノール中に濾物を加えて撹拌した後吸引濾過を行った。その吸引濾過時に上からさらに 6 0 0 gのメタノールを数回に分けて注ぎ濾物をリンス洗浄した。濾物を回収後、 8 0 \mathbb{C} の送風乾燥機中で 2 4 時間乾燥させた。得られたポリマーの重量は 2 6.4 gであった。



[実施例5]

PP-OH/PLA共重合体(A5)の合成

製造例2で得られたPP-OH10.0gと予めモレキュラーシーブ3Aを用いて脱水 した混合キシレン40.0gを100m1セパラブルフラスコ中で窒素を流しながら13 0℃/latmの条件下撹拌し、PP-OHを溶解した。冷却後10.0gのラクタイド とオクタン酸スズ 0. 005g (0.5 w t % キシレン溶液を 1.0 g 添加) を加えてか ら窒素雰囲気下、130℃/1atmで4Hr反応を行った。反応終了後、脱水混合キシ レン50gを加え、均一になるまで撹拌した後放冷し、ポリマーを晶析させた。400g のメタノール中に晶析マスを加え、よく撹拌した後吸引濾過を行った。再び400gのメ タノール中に濾物を加えて撹拌した後吸引濾過を行った。その吸引濾過時に上からさらに 400gのメタノールを数回に分けて注ぎ濾物をリンス洗浄した。濾物を回収後、80℃ の送風乾燥機中で24時間乾燥させた。得られたポリマーの重量は18.4gであった。

[0067]

[実施例 6]

PP-OH/PLA共重合体(A6)の合成

製造例2で得られたPP-OH10.0gと予めモレキュラーシーブ3Aを用いて脱水 した混合キシレン40.0gを100mlセパラブルフラスコ中で窒素を流しながら13 0℃/latmの条件下撹拌し、PP-OHを溶解した。冷却後20.0gのラクタイド とオクタン酸スズ 0. 0 1 0 g (0. 5 w t % キシレン溶液を 2. 0 g 添加)を加えてか ら窒素雰囲気下、130℃/1atmで4Hr反応を行った。反応終了後、脱水混合キシ レン50gを加え、均一になるまで撹拌した後放冷し、ポリマーを晶析させた。400g のメタノール中に晶析マスを加え、よく撹拌した後吸引濾過を行った。再び400gのメ タノール中に濾物を加えて撹拌した後吸引濾過を行った。その吸引濾過時に上からさらに 400gのメタノールを数回に分けて注ぎ濾物をリンス洗浄した。濾物を回収後、80℃ の送風乾燥機中で24時間乾燥させた。得られたポリマーの重量は27.9gであった。

[0068]

[実施例7]

ポリオレフィン樹脂/ポリ乳酸系樹脂組成物 (D1) の調製

三井化学製ポリプロピレン(登録商標三井ポリプロ グレードJ106)36g、三井 化学製ポリ乳酸(登録商標レイシア グレードH100)36g、および実施例1で得ら れた共重合体(A1)を3.6g、東洋精機社製ラボプラストミルを用いて温度200℃ 、時間5分間、回転数100rpmの条件で溶融混合した。得られた樹脂組成物は目視で は均一であった。一部をとり、断面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、ポリ乳酸相が 島相、ポリプロピレンが海相となっており、島相の大きさはおよそ5μm以下であった。

[0069]

[比較例1]

共重合体(A1)を使用しない以外は実施例7と同様に三井化学製ポリプロピレン(登 録商標三井ポリプロ グレード J 1 0 6) 3 6 g、三井化学製ポリ乳酸(登録商標レイシ ア グレード H 1 0 0) 3 6 g を溶融混合した。切片を光学顕微鏡にて観察したところ、 ポリ乳酸相が島相、ポリプロピレン相が海相となっており、島相の大きさはおよそ20μ m以上であった。

[0070]

[実施例8]

実施例7で得られたポリオレフィン樹脂/ポリ乳酸系樹脂組成物(D1)を温度200 ℃、圧力100kg/cm2、加圧時間5分の条件でプレス成形し、厚さ1mm、一辺4 0mmの正方形状のプレス片を得た。得られたプレス片を一辺5mm×5mmの正方形状 に切り出し、試験片とした。耐熱性の試験はJIS K7196に記載の方法に準じて行 った。具体的には、TMA5200(セイコーインスツルメンツ社製)を用い、直径1m mの圧子を用いて50gf/cm²の荷重をかけ、窒素気流下、2℃/分の昇温条件で実

ページ: 12/E



[比較例2]

ポリ乳酸(三井化学製(登録商標レイシア グレードH100))を実施例8と同様に成形し、軟化温度を測定したところ、55であった。

[0072]

[比較例3]

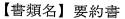
ポリ乳酸(三井化学製(登録商標レイシア グレードH100))にシンジオタクティックポリプロピレンを15重量%溶融混合した樹脂組成物を実施例8と同様に成形し、軟化温度を測定したところ、57℃であった。

【産業上の利用可能性】

[0073]

本発明にかかる、ポリオレフィン樹脂(B)とポリ乳酸系樹脂(C)、および共重合他(A)を含んでなるポリオレフィン樹脂/ポリ乳酸系樹脂組成物(D)からえられる成形物は耐熱性に優れ、電子・電気・通信機器の筐体、容器、医用材料その他各種産業資材として使用できる。

ページ: 1/E



【要約】

【課題】軟化温度が60℃以上の、耐熱性に優れたポリ乳酸系成形物の提供。

【解決手段】ポリプロピレン系オレフィンセグメントと乳酸を構成成分として含むセグメントが結合した特定の構造をもつ共重合体、ポリ乳酸系樹脂及びポリオレフィン樹脂とをブレンドした組成物を調製し、成形する。

【選択図】 なし

特願2004-038370

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

2003年11月 4日

1. 変更年月日 [変更理由]

里由] 住所変更

住所氏名

東京都港区東新橋一丁目5番2号

三井化学株式会社